

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Thomas SCHAEFER, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: HYDROGEN CYANIDE SYNTHESIS PROCESS

J1017 U.S. PRO  
09/903777  
07/13/01

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

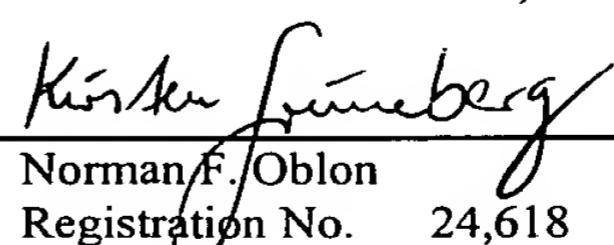
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	100 34 194.2	July 13, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith.
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - are submitted herewith
  - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

Kirsten A. Grueneberg, Ph.D.  
Registration No. 47,297



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



J1017 U.S. PRO  
09/903777  
04/13/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 34 194.2

**Anmeldetag:** 13. Juli 2000

**Anmelder/Inhaber:** Röhm GmbH & Co KG, Darmstadt/DE  
vormals: Röhm GmbH, Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff

**IPC:** C 01 C 3/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. März 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Ebo..



### **Zusammenfassung**

**Durch Optimierung der Eduktgasverhältnisse bei gleichzeitiger Erhöhung der Sauerstoffkonzentration wird eine verbesserte spezifische Reaktorleistung und eine Verbesserung der Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Ammoniak, erreicht.**

## „Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff“

### Stand der Technik

Die Synthese von Cyanwasserstoff (Blausäure) nach dem Andrussow-Verfahren wird in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume 8, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987, Seite 161-162 beschrieben. Das Eduktgasgemisch, bestehend aus Methan bzw. einem methanhaltigen Erdgasstrom, Ammoniak und Sauerstoff, wird in einem Reaktor über Katalysatornetze geleitet und bei Temperaturen von ca. 1000 °C umgesetzt. Der notwendige Sauerstoff wird üblicherweise in Form von Luft eingesetzt. Die Katalysatornetze bestehen aus Platin oder Platinlegierungen. Die Zusammensetzung des Eduktgasgemisches entspricht etwa der Stöchiometrie der exotherm verlaufenden Bruttoreaktionsgleichung



Das abströmende Reaktionsgas enthält das Produkt HCN, nicht umgesetztes NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> sowie die wesentlichen Nebenprodukte CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und einem großen Anteil N<sub>2</sub>.

Das Reaktionsgas wird in einem Abhitzekessel schnell auf ca. 150 – 200 °C abgekühlt und passiert anschließend eine Waschkolonne, in der mit verdünnter Schwefelsäure das nicht umgesetzte NH<sub>3</sub> herausgewaschen wird und Teile des Wasserdampfes kondensiert werden. Bekannt ist auch die Absorption von NH<sub>3</sub> mit Natriumhydrogenphosphat-Lösung und anschließendes Recycling des Ammoniaks. In einer nachfolgenden Absorptionskolonne wird HCN in kaltem Wasser absorbiert und in einer nachgeschalteten Rektifikation mit einer Reinheit größer 99,5 Ma% dargestellt. Das im Sumpf der Kolonne anfallende, HCN-haltige Wasser wird abgekühlt und zur HCN-Absorptionskolonne zurückgeführt.

Ein breites Spektrum möglicher Ausführungen des Andrussow-Verfahrens ist in DE 549 055 beschrieben. Wie beispielhaft angegeben, arbeitet man mit einem Katalysator, der aus mehreren hintereinander angeordneten feinmaschigen Netzen aus Pt mit 10% Rhodium besteht, bei Temperaturen von ca. 980 - 1050 °C. Die HCN-Ausbeute, bezogen auf eingesetztes NH<sub>3</sub>, beträgt 66,1 %.

Eine Methode zur Maximierung der HCN-Ausbeute durch optimale Einstellung des Luft/Erdgas- und des Luft/Ammoniak-Verhältnisses wird in US-PS 4,128,622 beschrieben.

Neben der üblichen Betriebsweise mit Luft als Sauerstofflieferant wird in verschiedenen Schriften die Anreicherung der Luft mit Sauerstoff beschrieben. In Tabelle 1 sind einige Patentschriften mit den darin genannten Betriebsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 1 Zusammenstellung verschiedener Patentansprüche zur Sauerstoffanreicherung

	<b>DE 1 283 209, 1968 Società Edison</b>	<b>DE-AS 1 288 575, 1968 Società Edison</b>	<b>PCT WO 97/09273, 1997 ICI</b>	<b>US 5 882 618, 1999, Air Liquide</b>
<b>entspricht:</b>	<b>Pat 660 4519 NL Pat 679 440 BE US 3,379,500 (kursiv)</b>	<b>Pat 660 4697 NL Pat 679 529 BE</b>	<b>spezieller Reaktor</b>	
<b>Eduktgas- vorwärmung</b>	—	200 - 400 °C 300 - 380 °C	200 - 400 °C weitere Temperatur- angaben für einzelne Eduktgas- ströme	
<b>Netz-Temp.</b>	<b>1100 - 1200 °C</b>	<b>1100 - 1200 °C</b>		<b>1100 ± 50 °C</b>
<b>molares Verhältnis (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) / CH<sub>4</sub></b>	<b>6,5 - 1,55 4,55 - 2,80</b>	<b>6,0 - 1,6 4,5 - 2,6</b>		<b>Verhältnisse als Relation zur Fahrweise mit Luft angegeben</b>
<b>(O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) / NH<sub>3</sub></b>	<b>6,8 - 2,0 4,8 - 3,65</b>	<b>6,0 - 2,0 4,5 - 3,0</b>		
<b>CH<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub></b>	<b>1,4 - 1,05 1,3 - 1,1</b>	<b>1,3 - 1,0 1,25 - 1,05</b>	<b>1,0 - 1,5</b>	
<b>O<sub>2</sub> / (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)</b>	<b>0,245 - 0,4 0,27 - 0,317</b>	<b>0,245 - 0,35 0,25 - 0,30</b>	<b>0,3 - 1,0</b>	

US-PS 5,882,618 beschreibt die Blausäure-Herstellung nach dem Andrussow-Verfahren unter Verwendung von mit Sauerstoff angereicherter Luft.

Um die dabei auftretenden Probleme, wie die Annäherung an die Explosionsgrenzen des Gemisches aus  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  und mit Sauerstoff angereicherter Luft und die erhöhte Temperatur des Katalysatornetzes zu umgehen, die zu Ausbeuteverlusten und verkürzten Katalysatorstandzeiten führen, werden folgende Maßnahmen vorgeschlagen:

In einem ersten Verfahrensschritt wird mit Luft als Sauerstoffquelle die Anlage angefahren. Während dieses ersten Verfahrensschritts stellt sich eine bestimmte Temperatur des Katalysatorgitters ein.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird dann Sauerstoff zudosiert und gleichzeitig der Gehalt an Ammoniak und Methan so eingestellt, dass das Gemisch oberhalb der oberen Explosionsgrenze liegt und die Temperatur am Katalysator im Bereich von 50 K der im Schritt 1 bestimmten Referenztemperatur entspricht. Die Temperatur des Katalysatornetzes beträgt ca. 1100 °C bis 1200 °C.

Durch diese Vorgehensweise erreicht man eine sichere Fahrweise der Anlage beim Betrieb mit sauerstoffangereicherter Luft.

WO 97/09273 löst die Nachteile einer großen  $\text{N}_2$ -Verdünnung der Reaktionsgase durch Verwendung vorerhitzter, detonationsfähiger Gemische aus Methan, Ammoniak und mit Sauerstoff angereicherter Luft bzw. reinem Sauerstoff.

### Nachteile des Standes der Technik

Die bisher beschriebene Sauerstoffanreicherung des Eduktgases der HCN-Synthese nach Andrussow hat folgende Nachteile :

- Annäherung an die obere Explosionsgrenze der Eduktgasmischung (Gefahr von Explosionen, Verpuffungen, lokale Temperatur spitzen und hierdurch Beschädigung des Katalysatornetzes)
- niedrige Ausbeute bezogen auf NH<sub>3</sub>
- höhere Katalysatortemperatur und schnellere Desaktivierung
- max. O<sub>2</sub>-Anreicherung in den üblichen Andrussow-Reaktoren beträgt bis 40% O<sub>2</sub> in Luft
- hohe Investitions- und Wartungskosten bei Einsatz spezieller Reaktoren (WO 97/ 09273.)

### Aufgabe

Die Vorteile der Anreicherung des Eduktgasstromes mit Sauerstoff sind im wesentlichen:

- Erhöhung der Produktionsleistung (kg HCN / h) in bestehenden Anlagen durch Reduzierung des Inertgasanteils

- Verringerung des Energiebedarfes bei der HCN-Absorption und Rektifikation

Durch Einstellung von Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen im Eduktgas entsprechend der in den Ansprüchen beschriebenen Lösung können die Vorteile einer Sauerstoffanreicherung realisiert werden, ohne die beschriebenen Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

Folgende Vorteile sollen mit der erfindungsgemäßen Verfahrensverbesserung erreicht werden:

- Anreicherung des Eduktgases mit Sauerstoff bis zu einem Anreicherungsgrad von  $O_2/(O_2+N_2) = 1,0$ . Verbunden mit der Anreicherung ist eine Verringerung des Inertgasstromes bzw. eine Erhöhung der HCN-Konzentration im Reaktionsgas und somit eine Steigerung der Produktionsleistung bestehender Anlagen bei gleichzeitiger Reduzierung des Energiebedarfs pro t produzierter HCN (Dampf, Kühlleistung).
- Verbesserung der HCN-Ausbeute, bezogen auf eingesetztes  $NH_3$
- Realisierung einer hohen Katalysatorleistung (HCN-Produktionsmenge pro kg Katalysatornetz)
- sicherer Betrieb des Reaktors mit einem nicht zündfähigen Eduktgasgemisch

## Lösung der Aufgabe

Mit der Durchführung der nachfolgend genannten Maßnahmen werden die beschriebenen Vorteile erzielt. Insbesonders wird neben den Vorteilen der O<sub>2</sub>-Anreicherung überraschenderweise auch eine höhere HCN-Ausbeute bezogen auf das eingesetzte NH<sub>3</sub> erzielt, wenn man das molare Verhältnis NH<sub>3</sub>/(N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) nach der unten beschriebenen Formel (s. Pkt. III) einstellt.

### ***Maßnahmen im einzelnen:***

Bei der Beschreibung der Maßnahmen wird lediglich Methan (CH<sub>4</sub>) genannt. Unter Methan im Sinne der Erfindung wird ein Erdgasgemisch mit mindestens 88 Vol % Methan verstanden.

#### **I. Anreicherung der Oxidationsluft mit Sauerstoff.**

Der Luftvolumenstrom wird mit reinem Sauerstoff oder einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch gemischt. Die mit Sauerstoff angereicherte Oxidationsluft sollte ein molares Verhältnis von

$$O_2/(O_2+N_2) = 0,25 - 0,40$$

besitzen. Bei Einhaltung ausreichender Dosiergenauigkeiten kann die Anreicherung bis zum vollständigen Ersatz des Luftvolumenstromes mit reinem Sauerstoff erfolgen (molares Verhältnis O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) = 0,25 - 1,0).

**II. Einstellung des molaren Verhältnisses  $\text{CH}_4/\text{NH}_3$  im Eduktgasgemisch im Bereich** **$\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 0,95 - 1,05$** **bevorzugter Bereich** **$\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 0,98 - 1,02$** **III. Einstellung des molaren Verhältnisses  $\text{NH}_3/(\text{O}_2+\text{N}_2)$  im Eduktgasgemisch**

Die Einstellung des molaren Verhältnisses  $\text{NH}_3/(\text{O}_2+\text{N}_2)$  erfolgt in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis  $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2)$ . Die Zusammensetzung des Eduktgasgemisches liegt dabei in einem Konzentrationsband, das von den beiden Geraden

$$Y = 1,25 X - 0,12 \quad \text{und} \quad Y = 1,40 X - 0,08 \quad \text{begrenzt wird (s. Figur 1).}$$

Hierbei gilt :

**$Y = \text{molares Verhältnis } \text{NH}_3/(\text{O}_2+\text{N}_2)$**

**$X = \text{molares Verhältnis } \text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2)$**

Ein vorteilhaftes molares Verhältnis Y folgt abhängig vom molaren Verhältnis X durch Einsetzen der Parameter m und a in die Geradengleichung  $Y = mX - a$ , wobei die Parameter in den folgenden Bereichen liegen:

$$\begin{aligned} m &= 1,25 - 1,40 & \text{und} \\ a &= 0,05 - 0,14 \end{aligned}$$

besonders Vorteilhaft sind die Bereiche:

$$\begin{aligned} m &= 1,25 - 1,33 & \text{und} \\ a &= 0,07 - 0,11 \end{aligned}$$

#### IV. Limitierung der Vorwärmung der Eduktgasmischung auf maximal 150°C.

##### Beispiele

Nachfolgend beschriebene Beispiele wurden in einer Laborapparatur, bestehend aus einer Gasdosierung mit thermischen Massedurchflussreglern für die eingesetzten Eduktgase (Methan, Ammoniak, Luft, Sauerstoff), einer elektrischen Heizung zur Vorwärmung der Eduktgase, einem Reaktorteil (Innendurchmesser  $d_i$ : 25 mm) mit 6 Lagen eines Pt/Rh10 Katalysatornetzes und einem nachgeschalteten HCN-Wäscher zur Neutralisation der gebildeten HCN mit NaOH-Lösung durchgeführt.

Das Reaktionsgas wurde online in einem GC analysiert. Zur Bilanzierung der gebildeten HCN-Menge wurde zusätzlich der  $\text{CN}^-$  Gehalt im Austrag des HCN-Wäschers durch argentometrische Titration bestimmt.

Ausgehend von einer Betriebsweise entsprechend den bekannten Betriebsbedingungen mit Luft als Sauerstoffquelle wurde in einer Versuchsreihe zunehmend Luftsauerstoff durch Reinsauerstoff ersetzt und gleichzeitig bei konstantem  $\text{CH}_4/\text{NH}_3$ -Verhältnis das molare  $\text{O}_2/\text{NH}_3$ -Verhältnis reduziert. Alle

**Versuche wurden mit einem konstanten Eduktgasvolumenstrom von 24 Nl/Min durchgeführt. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl repräsentativer Ergebnisse.**

**Tab. 2 Versuchsergebnisse zur O<sub>2</sub>-Anreicherung im Eduktgas**(d<sub>i</sub> : 25 mm, Eduktgasvolumenstrom V<sub>F</sub> : 24 Nl/min, Eduktgastemp. T<sub>F</sub> : 60 °C, )

Nr.	molares <sup>1)</sup> Verhältnis O <sub>2</sub> / (O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> )	molares Verhältnis NH <sub>3</sub> / (O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> )	Parameter in Y = m X - a		Netz- temp. T <sub>N</sub> °C	HCN- Konz. im Reaktions gas %Vol%	spez. Reaktor- Leistung L <sub>spez</sub> kg HCN / h / m <sup>2</sup>	Ausbeute A <sub>HCN</sub> %
	X	Y	a	m				
1	<b>0,21</b> <sup>2)</sup>	<b>0,182</b>	0,080	1,25	994	<b>7,6</b>	<b>303</b>	<b>62,9</b>
2	<b>0,259</b>	<b>0,255</b>	0,074	1,27	1011	<b>9,1</b>	<b>380</b>	<b>62,4</b>
3	<b>0,300</b>	<b>0,307</b>	0,083	1,30	1022	<b>10,1</b>	<b>442</b>	<b>64,5</b>
4	<b>0,393</b>	<b>0,426</b>	0,080	1,29	1032	<b>12,0</b>	<b>542</b>	<b>65,6</b>
5	<b>0,516</b>	<b>0,590</b>	0,097	1,33	1034	<b>13,7</b>	<b>650</b>	<b>66,3</b>
6	<b>0,714</b>	<b>0,826</b>	0,082	1,27	1010	<b>14,6</b>	<b>750</b>	<b>66,8</b>
7	<b>1,00</b> <sup>3)</sup>	<b>1,185</b>	0,075	1,26	defekt	<b>16,7</b>	<b>863</b>	<b>68,0</b>

<sup>1)</sup>: O<sub>2</sub> -Anteil im Sauerstoff-Luft-Gemisch    <sup>2)</sup>: nur Luftsauerstoff    <sup>3)</sup>: Fahrweise mit reinem Sauerstoff ohne Luft

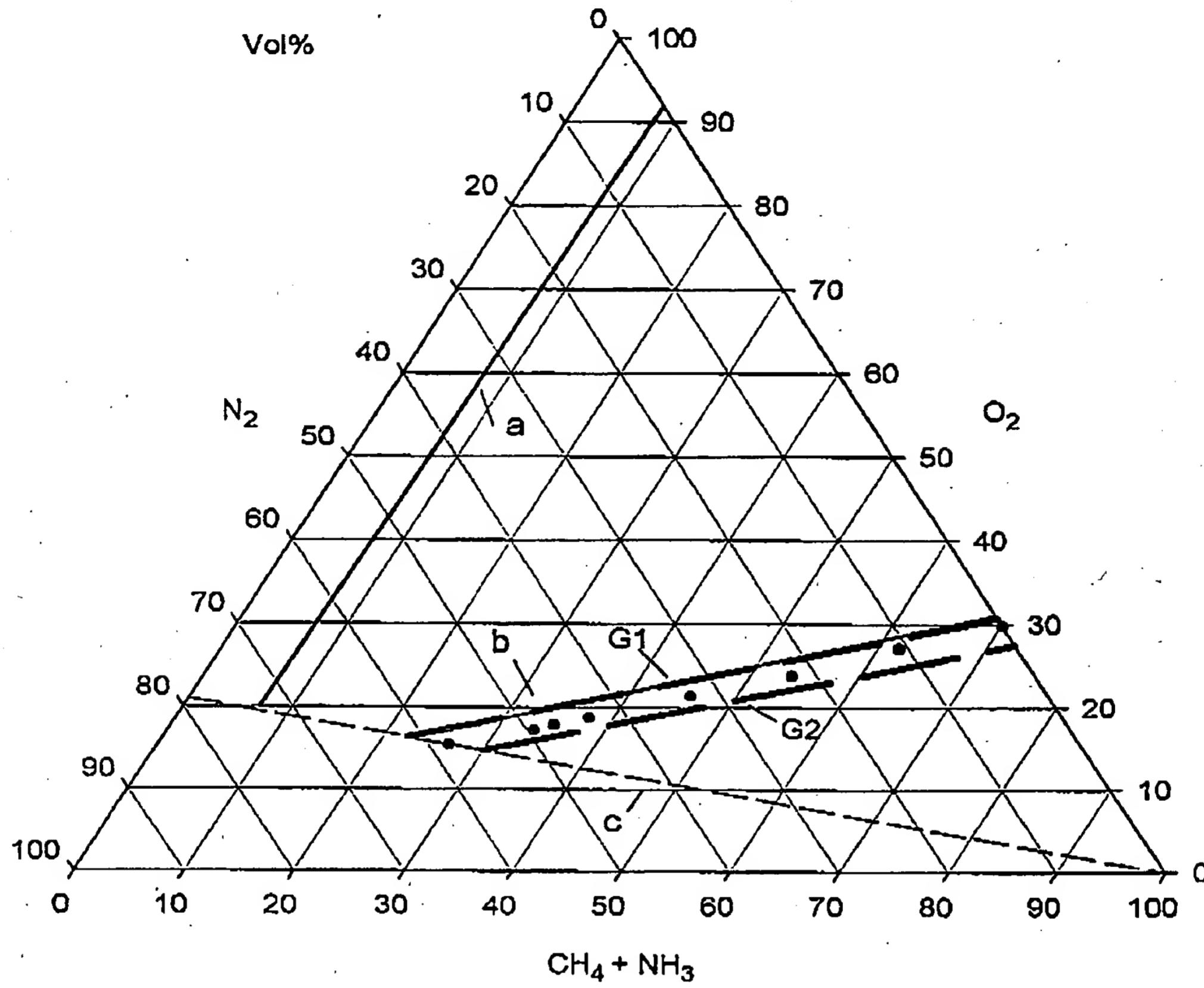
Bei konstantem Gasvolumenstrom steigt die spezifische Reaktorleistung (Auf die Querschnittsfläche des Katalysatornetzes bezogene HCN-Produktionsmenge in kg / (h<sup>1</sup>m<sup>2</sup>)) von ca. 300 kg HCN/h/m<sup>2</sup> (Oxidationsmittel nur Luftsauerstoff) auf ca. 860 kg HCN /h/m<sup>2</sup> bei einer Fahrweise mit reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel. Die HCN-Ausbeute bezogen auf eingesetztes Ammoniak A<sub>HCN,NH<sub>3</sub></sub> verbessert sich von 63% auf

12

68%. Die HCN-Konzentration im Reaktionsgas steigt mit Abnahme des Stickstoffanteils im Eduktgas von 7,6 Vol% auf 16,7 Vol%.

Figur 1

Begrenzungsgeraden für Eduktgaszusammensetzungen

a: untere Explosionsgrenze für NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-Gemisch (1 : 1)b: obere Explosionsgrenze für NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-Gemisch (1 : 1)c: Linie für Luft-CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-Mischungen

● : Betriebspunkte (Beispiele)

G1: Begrenzungsgerade  $Y = m X + a$  mit  $m = 1,25$ ,  $a = -0,12$ G2: Begrenzungsgerade  $Y = m X + a$  mit  $m = 1,40$ ,  $a = -0,08$ Y: molares Verhältnis NH<sub>3</sub>/(O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)X: molares Verhältnis O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff nach dem Andrussow-Verfahren durch Umsetzung von Methan bzw. methanhaltigem Erdgas, Ammoniak und von mit Sauerstoff angereicherte Luft oder mit Sauerstoff, an einem Katalysator bestehend aus Platin oder Platinlegierungen,

dadurch gekennzeichnet, daß

das molare Verhältnis der Eduktgaskomponenten Sauerstoff und Stickstoff die Beziehung

$$\frac{[O_2]}{[O_2 + N_2]} = 0,25 - 1,0$$

erfüllt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Verhältnis von Erdgas und Ammoniak

$$\frac{[CH_4]}{[NH_3]} = 0,95 - 1,05$$

beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Verhältnis von  $\text{NH}_3$  zu der Summe aus  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  folgender Beziehung gehorcht:

$$Y = m \cdot X - a,$$

wobei gilt:

$$Y = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{O}_2 + \text{N}_2]}$$

$$X = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2 + \text{N}_2]}$$

$$m = 1,25 - 1,40$$

$$a = 0,05 - 0,14$$

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei gilt

$$m = 1,25 - 1,33$$

$$a = 0,07 - 0,11$$

**5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4,**

dadurch gekennzeichnet,

daß das Eduktgasgemisch auf höchstens 150 °C vorgewärmt wird.

**6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5**

dadurch gekennzeichnet,

daß die Volumenströme für NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> bzw. Erdgas abhängig vom molaren Verhältnis  $X = O_2/(N_2+O_2)$  nach den, in den Ansprüchen 1 bis 4 angegebenen Formeln und Parametern unter Einsatz eines Prozeßleitsystems berechnet und geregelt werden.